

## Enhanced English Abstract for CH 432119 from Derwent

1 / 1 WPAT - ©The Thomson Corp.

**Derwent Accession :**

1967-05269G [00]

**Cross Reference :**

1966-13515F 1967-05156G 1966-13516F

**Title :**

Protection of organic materials against microorganism contamination by treating then with halogeno-hydroxyphenylethers

**Derwent Class :**

C00

**Patent Assignee :**

(CIBA) GEIGY AG J R

**Nbr of Patents :**

6

**Nbr of Countries :**

5

**Patent Number :**

GB1024022      A   0      DW196800 Eng \*

CH-432119      A   0      DW1968-01 Ger

DE1492346      A   0      DW196801 Ger

NL-133434      B   0      DW1968-01 Dut

US3506720      A   0      DW196801 Eng

US3642872      A   0      DW196801 Eng

**Priority Number :**

1963CH-0002250 19630222

**Abstract :**

GB1024022 A

(A) Process for the protection of organic materials against contamination by microorganisms by treating them with a halogen-o-hydroxyphenylether of the general formula:- (p = 1-5 Hal = same or different halogen and one or both of the benzene rings A and B may be opt. substd. by C1-4 alkyl, C1-4 halogenated alkyl, C1-4 alkoxy, CN, allyl, NH<sub>2</sub> or acetyl) or with a cpd. derived from I by acylation of the o-hydroxy-group. (B) Antimicrobic compositions contng. I as active ingredient. I are effective against both gram positive and gram negative bacteria, e.g. Staphylococcus aureus SG 511, Bacillus mesentericus, Sarcina spec. andesp. against Escherichia coli and other gram negative bacteria. The cpds. are esp. suitable for the protection of organic materials, esp. fibres, against contamination with micro-organisms.

**Manual Codes :**

CPI: C10-A09B C10-A12C C10-A15 C10-B01A C10-B02A C10-B03A C10-E02  
C10-G02 C12-A01 C12-C09

**Update Basic :**

1968-00

**Update Equiv. :**

1968-01



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

CODE	DATE	NTD
ANKOM 23 FEB 2005		
DATA ENTERED		
FINAL CHECK		



Klassierung:

45 I, 9/26

Int. Cl.:

A 01 n 9/26

Gesuchsnummer:

14846/63

Anmeldungsdatum:

22. Februar 1963, 18½ Uhr

Patent erteilt:

15. März 1967

Patentschrift veröffentlicht:

15. September 1967

s

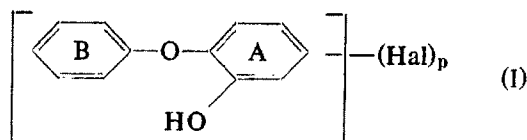
## HAUPTPATENT

J. R. Geigy AG, Basel

## Verwendung von Halogen-o-hydroxy-diphenyläthern als antimikrobielle Mittel

Dr. Ernst Model, Basel, und Dr. Jakob Bindler, Riehen, sind als Erfinder genannt worden

1  
Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Halogen-o-hydroxy-diphenyläthern der Formel I,



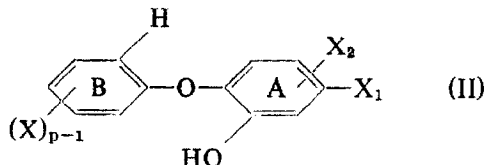
in der

Hal je gleiches oder verschiedenes Halogen und  
p eine positive ganze Zahl von 1 bis 5  
bedeuten, und die Benzolringe noch niedere, gegebenenfalls halogenierte Alkyl- und niedere Alkoxygruppen enthalten können, als antimikrobielle Mittel mit Ausnahme der Behandlung nichtkonfektionierter Textilien.

Als Halogene kommen in Formel I Fluor, Brom, Jod und insbesondere Chlor in Frage.

Als niedere Alkyl- und Alkoxygruppen in den Benzolringen kommt vorzugsweise die Methyl- bzw. Methoxygruppe, als niedere halogenierte Alkylgruppen namentlich die Trifluormethylgruppe in Betracht.

Eine besonders gute Wirksamkeit gegen Mikroorganismen zeigt eine Gruppe von erfindungsgemäß verwendbaren Halogen-o-hydroxydiphenyläthern, welche der Formel II entsprechen:



In dieser Formel bedeuten

X<sub>1</sub> Wasserstoff oder Halogen,X<sub>2</sub> Wasserstoff oder, sofern X<sub>1</sub> Wasserstoff oder Chlor ist, auch Chlor,

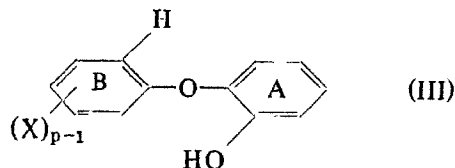
X Halogen und

p eine positive ganze Zahl von 1 bis 5, und für den Fall, daß X<sub>1</sub> und X<sub>2</sub> je Wasserstoff sind, 3 bis 5.

2  
Die Gesamtzahl der Halogenatome im Molekül beträgt höchstens 5, und die Benzolringe können noch niedere, gegebenenfalls halogenierte Alkyl- und niedere Alkoxygruppen enthalten.

Unter diesen bevorzugten Halogen-o-hydroxy-diphenyläthern der Formel II treten durch ihre besonders gute bakterizide Wirkung zwei Klassen hervor:

nämlich die im Benzolring A unhalogenierten der Formel III,

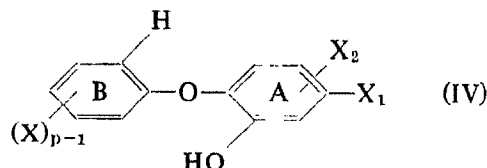


in der

X Halogen und

p eine positive ganze Zahl von 3 bis 5 bedeuten,

und die im Benzolring A in p-Stellung zur Ätherbindung halogenierten o-Hydroxy-diphenyläther der Formel IV,



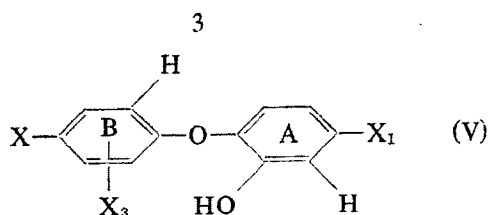
in der

X und X<sub>1</sub> unabhängig voneinander je Halogen,X<sub>2</sub> Wasserstoff oder, sofern X<sub>1</sub> Chlor ist, auch Chlor und

p eine positive ganze Zahl von 1 bis 4 bedeuten.

In den Verbindungen der Formeln III und IV können die Benzolringe noch niedere, gegebenenfalls halogenierte Alkyl- und niedere Alkoxygruppen enthalten.

Eine bevorzugte Untergruppe der letztgenannten Halogen-o-hydroxy-diphenyläther der Formel IV entspricht der Formel V,



in der

X und X<sub>1</sub> Halogen und

X<sub>3</sub> Wasserstoff oder Halogen bedeuten und die Benzolringe noch niedere Alkylgruppen enthalten können.

Die Verbindungen der Formel I erhält man nach verschiedenen an sich bekannten Methoden.

Eine erste Darstellungsart besteht darin, daß man die Diazoniumverbindung entsprechender 2-Amino-halogen-diphenyläther verkocht.

Geeignete 2-Amino-halogen-diphenyläther sind z. B.:

2-Amino-2',4',5'-trichlor-,  
2-Amino-4,4'-dichlor-,  
2-Amino-4-chlor-4'-brom-,  
2-Amino-4-brom-4'-chlor-,  
2-Amino-4-chlor-4'-fluor-,  
2-Amino-4,3',4'-trichlor-,  
2-Amino-4,2',4'-trichlor-,  
2-Amino-4,2',4',5'-tetrachlor-,  
2-Amino-4,4'-dichlor-3'-methyl-, oder  
2-Amino-4,4'-dichlor-3'-trifluormethyl-diphenyläther.

Die hierfür als Ausgangsverbindungen verwendbaren Halogen-o-amino-diphenyläther kann man beispielsweise durch Kondensation der entsprechenden 1-Nitro-2-fluor-, -chlor- oder -brom-benzole mit Phenolen bzw. Phenolaten und Reduktion des entstandenen Halogen-o-nitro-diphenyläthers herstellen.

Das Diazotieren der 2-Amino-halogen-diphenyläther und Verkochen der 2-Diazoverbindungen erfolgt nach an sich bekannten Methoden.

Eine zweite Darstellungsmethode besteht darin, daß man ein gegebenenfalls weitere Halogenatome enthaltendes 1-Nitro-2-fluor-, -chlor- oder -brom-benzol oder ein 1-Nitro-4-fluor-, -chlor- oder -brom-benzol in Gegenwart säurebindender Mittel mit einem gegebenenfalls halogenhaltigen 1-Hydroxy-2-alkoxy-benzol zum entsprechenden o-Nitro-o'-alkoxy-diphenyläther bzw. p-Nitro-o'-alkoxy-diphenyläther kondensiert und in beliebiger Reihenfolge die Alkoxygruppe entalkyliert sowie die Nitro- zur Aminogruppe reduziert, letztere diazotiert und die Diazogruppe durch Wasserstoff oder Halogen ersetzt, wobei durch die Wahl der Ausgangsverbindungen bzw. die Leitung der Operationen dafür zu sorgen ist, daß der entstehende o-Hydroxy-diphenyläther mindestens ein Halogenatom enthält.

Als 1-Nitro-2-fluor-, -chlor- oder -brom-benzolverbindungen eignen sich z. B. 1-Nitro-2-fluor-, -chlor- oder -brom-benzol, 1-Nitro-2,3- oder -2,5-dichlor- oder -dibrom-benzol oder 1-Nitro-2-brom-5-chlor-benzol; geeignete 1-Nitro-4-chlor oder -brom-benzolverbindungen sind beispielsweise 1-Nitro-4-chlor- oder -brom-benzol oder 1-Nitro-3,4-dichlor- oder -dibrom-benzol.

Hiermit zu kondensierende, geeignete 1-Hydroxy-2-alkoxy-benzolverbindungen sind z. B.:

1-Hydroxy-2-methoxy- oder -äthoxy-benzol,  
1-Hydroxy-2-methoxy- oder -äthoxy-4-chlor- oder -brom-benzol,  
1-Hydroxy-2-methoxy-4,5-dichlor- oder -dibrom-benzol oder  
1-Hydroxy-2-methoxy-trichlor-benzol.

4

In diesem Verfahren wird die Kondensation nach bekannten Methoden durchgeführt. Als säurebindende Mittel verwendet man hierfür beispielsweise Natron- oder Kalilauge. Die Entalkylierung der Alkoxygruppe sowie die Reduktion der o-Nitro- bzw. p-Nitrogruppe zur Aminogruppe, die Diazotierung der letzteren und die Ersetzung der Diazogruppe durch Halogen oder Wasserstoff erfolgt ebenfalls nach an sich bekannten Verfahren.

Nach einem dritten Verfahren kondensiert man ein gegebenenfalls weiteres Halogen enthaltendes 1-Alkoxy-2-chlor- oder 1-Alkoxy-2-brom-benzol mit dem Alkalisalz eines gegebenenfalls halogenhaltigen 1-Hydroxybenzols in Gegenwart von Kupfer oder Kupfer(I)salzen zum entsprechenden o-Alkoxy-diphenyläther, wobei die Komponenten so zu wählen sind, daß das Endprodukt mindestens 1 Halogen enthält, und führt alsdann die Alkoxygruppe in die Hydroxylgruppe über.

Als 1-Alkoxy-2-chlor- bzw. -brom-benzolverbindungen ist z. B. das 1-Methoxy-2-brom-benzol, als 1-Hydroxybenzol das 1-Hydroxy-3,4-dichlor-benzol zu nennen.

Ein viertes Verfahren besteht in der Halogenierung von o-Hydroxy-diphenyläthern, wobei man als Halogenierungsmittel vorteilhaft elementares Chlor, Brom oder SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> verwendet.

Zu erfindungsgemäß verwendbaren Halogen-o-hydroxy-diphenyläthern gelangt man nach einem fünften Verfahren durch Kondensation von gegebenenfalls weiteres Halogen enthaltenden 2-Chlor-benzoesäuren, insbesondere von 2,5-Dichlor-benzoesäure, mit allfällig halogenierten 1-Hydroxy-2-alkoxy-benzolen, anschließender Decarboxylierung und Entalkylierung der o-Alkoxygruppe.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen der Formel I stellen im allgemeinen farblose bis schwach gelblich gefärbte feste Körper oder Flüssigkeiten dar, welche entweder durch Destillation unter vermindertem Druck oder durch Umkristallisieren gereinigt werden können. Sie zeichnen sich durch eine geringe Toxizität für Warmblüter aus und sind für Augen und Haut in den in Betracht kommenden Konzentrationen reizlos. Sie sind in erster Linie gegen Bakterien wirksam, zeigen aber auch im In-Vitro-Versuch eine fungizide Wirkung. Die bakterizide Wirkung erstreckt sich sowohl auf grampositive als auch auf gramnegative Bakterien, so z. B. auf Staphylococcen, z. B. Staphylococcus aureus SG 511, Bacillus mesentericus, Sarcina spec. und besonders auf Coliformen, wie auf Escherichia coli 96 und andere gramnegative Organismen. Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäß verwendbaren Halogen-o-hydroxy-diphenyläther ist ihre Farblosigkeit oder geringe Eigenfarbe. Diese Eigenschaft erschließt ihnen viele Verwendungsgebiete, welche bekannten stark farbigen Verbindungen verschlossen sind.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen sind in Wasser unlöslich, dagegen in verdünnter Natron- und Kalilauge und in praktisch allen organischen Lösungsmitteln löslich. Dank dieser Löslichkeitseigenschaft ist ihre Anwendbarkeit zur Bekämpfung von Mikroorganismen, insbesondere von Bakterien, und zum Schützen von organischen nichttextilen Materialien und Gegenständen vor dem Befall von Mikroorganismen sehr vielseitig.

So kann man sie direkt in das zu schützende Material einarbeiten, beispielsweise in Material auf Kunstharzbasis, in Papierbehandlungsflotten, in Druckverdicker aus Stärke oder Celluloseabkömmlingen, in

Lacke und Anstrichfarben, welche z. B. Casein enthalten, in Zellstoff, in Papier, in tierische Schleime oder Öle, in Permanentschlichten auf Basis von Polyvinylalkohol, in kosmetische Artikel, wie in Seifen, z. B. in Hand- oder Toilettenseifen, in Salben oder Puder usw. Ferner kann man sie auch Zubereitungen anorganischer oder organischer Pigmente für das Malergewerbe, Weichmachern usw. begeben.

Dann kann man die Halogen-o-hydroxy-diphenyläther in Form ihrer organischen Lösungen, z. B. als sogenannte «Sprays», oder als Trockenreiniger oder zum Imprägnieren von Holz verwenden, wobei als organische Lösungsmittel vorzugsweise mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel, insbesondere Petrofraktionen, aber auch mit Wasser mischbare Lösungsmittel, wie niedere Alkohole, z. B. Methanol oder Äthanol oder Äthylenglykolmonomethyl- oder -äthyläther, in Frage kommen.

Ferner kann man sie, zusammen mit Netz- oder Dispergiermitteln, in Form ihrer wäßrigen Dispersionen verwenden, z. B. zum Schützen von Substanzen, die zum Verrotten neigen, wie zum Schützen von Leder, Papier usw.

Wirkstofflösungen oder -dispersionen, die zum Schützen dieser Materialien verwendet werden können, weisen vorteilhaft einen Wirkstoffgehalt von mindestens 0,001 g/Liter auf.

Die wäßrigen Lösungen bzw. Dispersionen enthalten mit Vorteil auch noch Waschmittel, beispielsweise anion-aktive Verbindungen, wie durch Lipophile Gruppen substituierte aromatische Sulfonsäuren bzw. deren wasserlösliche Salze, etwa das Natriumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, oder wasserlösliche Salze von Schwefelsäuremonoestern höhermolekularer Alkohole oder ihrer Polyglykoläther, beispielsweise lösliche Salze von Dodecylalkohol-sulfat, oder von Dodecylalkohol-polyglykoläther-sulfat oder Alkalisalze höherer Fettsäuren (Seifen), ferner nichtionogene waschaktive Substanzen, wie Polyglykoläther höherer Fettalkohole, ferner Polyglykoläther höhermolekularalkylierter Phenole sowie auch sogenannte «amphotere» waschaktive Substanzen, etwa Umsetzungsprodukte der Alkalisalze niederer Halogenfettsäuren mit lipophile Reste enthaltenden Polyalkylenpolyaminen, z. B. mit Lauryldiäthylentriamin. Daneben kann die Flotte auch noch übliche Hilfsstoffe, wie wasserlösliche Perborate, Polyphosphate, Carbonate, Silikate, optische Aufheller, Weichmacher, sauer reagierende Salze, wie Ammonium- oder Zinksilicofluorid oder gewisse organische Säuren, wie Oxalsäure, ferner Appreturmittel, z. B. solche auf Kunstharzbasis oder Stärke, enthalten.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Halogen-o-hydroxydiphenyläther verleihen in den vorstehend genannten Konzentrationen sowohl der Flotte als auch dem damit behandelten Material eine weitgehende und remanente Keimfreiheit gegen Staphylococcen und Coliformen, die selbst nach Belichten des Wirkstoffes bzw. der damit behandelten Ware bestehenbleibt. Sie unterscheiden sich von vorbekannten Verbindungen durch ihre Lichtbeständigkeit auf dem damit behandelten Material sowie durch ihre hohe Aktivität und Wirkungsbreite gegen grampositive und gramnegative Organismen.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen der Formel I können auch in Kombination mit anderen antimikrobisch wirksamen Stoffen angewendet werden, z. B. zusammen mit halogenierten Salicylsäurealkylamiden und -aniliden, mit halogenierten Diphenylharnstoffen, mit halogenierten Benzoxazolen oder Benzoxa-

zolenen, mit Ploychlor-hydroxy-diphenylmethanen, mit Halogen-dihydroxy-diphenylsulfiden, mit bakteriziden 2-Imino-imidazolidinen oder tetrahydropyrimidinen oder mit bioziden quaternären Verbindungen oder mit gewissen Dithiocarbaminsäurederivaten, wie mit Tetramethylthiuramdisulfid. Die erfindungsgemäß verwendbaren Halogen-o-hydroxy-diphenyläther sind gegen die Schweißgeruch erzeugende Bakterienflora sehr wirksam und darum und wegen ihrer geringen Toxizität als desodorierende Mittel für Wäsche und inkorporiert in Reinigungsmitteln, wie in Seifen oder in Haarwaschmitteln oder als Zusätze für kosmetische Mittel, wie Salben oder Cremes, geeignet.

In den folgenden Versuchen und Beispielen sind die Temperaturen in Celsiusgraden angegeben.

### Beispiel 1

#### I. Anwendung in Waschflotte

Einer Waschflotte, die 1,5 g im Liter Natriumseife enthält, wird einer der nachfolgend angegebenen Wirkstoffe, der zur leichteren Dispergierung in Äthylenglykolmonomethyläther (im Verhältnis von 1 Teil Wirkstoff zu 20 Teilen Lösungsmittel) vorgelöst worden ist, in einer Konzentration von 25 mg/l zugesetzt. In diese Flotte geht man mit Gebrauchswäsche aus Baumwolle ein (Flottenverhältnis 1 : 20) und erwärmt auf 90°. Das Waschgut wird 20 Min. bei dieser Temperatur behandelt, anschließend zweimal während 3 Min. bei 40° und in einem Flottenverhältnis von 1 : 20 mit Permutit-Wasser gespült, zentrifugiert, getrocknet und gebügelt.

#### II. Prüfung der Wirkung auf Bakterien

Kreisrunde Prüflinge von je 20 mm Durchmesser der gemäß Abschnitt I gewaschenen und fertiggestellten Wäsche werden auf Agarplatten aufgelegt, die entweder 24 Std. alten Kulturen von Staphylococcus aureus SG 511 oder mit Escherichia coli 96 vorbeimpft sind. Die Agarplatten werden 24 Std. bei 37° bebrütet.

#### III. Ergebnis

Die mit den nachfolgenden Halogen-o-hydroxydiphenyläthern behandelten kreisförmigen Prüflinge weisen weder Staphylococcus aureus SG 511 noch Escherichia coli 96 auf und bilden auf dem Agar um die Prüflinge herum einen von Bakterien freien Hof.

#### IV. Wirkstoffe

In diesem Beispiel wurden folgende Halogen-o-hydroxy-diphenyläther getestet:

3',4'-Dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,  
2',4'-Dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,  
2',4',5'-Trichlor-2-hydroxy-diphenyläther,  
4-Chlor-2-hydroxy-diphenyläther,  
4,4'-Dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,  
4-Chlor-4'-brom-2-hydroxy-diphenyläther,  
4-Chlor-4'-jod-2-hydroxy-diphenyläther,  
4-Chlor-4'-fluor-2-hydroxydiphenyläther,  
4,2'-Dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,  
4,3',4'-Trichlor-2-hydroxy-diphenyläther,  
4,2',4'-Trichlor-2-hydroxy-diphenyläther,  
4,2',4',5'-Tetrachlor-2-hydroxy-diphenyläther,  
4,4'-Dichlor-3'-methyl-2-hydroxy-diphenyläther,  
4-Brom-4'-chlor-2-hydroxy-diphenyläther,  
4-Brom-2-hydroxy-diphenyläther,  
4,5,4'-Trichlor-2-hydroxy-diphenyläther,  
4,5,2',4'-Tetrachlor-2-hydroxy-diphenyläther,  
4-Brom-2',4'-dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,  
4,4'-Dibrom-2-hydroxy-diphenyläther und  
4-Chlor-4'-methoxy-2-hydroxy-diphenyläther.

Verwendet man in diesem Beispiel anstelle von 25 mg/l Wirksubstanz 100 mg/l und verfährt im übrigen wie im Beispiel angegeben, so erzielt man ähnliche Erfolge mit den folgenden weiteren Halogen-o-diphenyläthern:

- 4,4'-Dichlor-3'-trifluormethyl-2-hydroxy-diphenyläther und
- 5,4'-Chlor-2-hydroxy-diphenyläther.

### Beispiel 2

Gleichen Teilen einer Waschflotte, die 0,3 g pro Liter Octylphenolpolyglykoläther und 1,7 g im Liter «Waschalkali» (Natriumpolyphosphat) enthält, werden je die 25 mg pro Liter entsprechende Menge einer Lösung der nachstehend angegebenen Wirkstoffe in Äthylenglykolmonomethyläther (1 Teil Wirkstoff in 20 Teilen Lösungsmittel) zugesetzt. Im Flottenverhältnis von 1 : 20 werden Abschnitte von Baumwollwäsche je 20 Min. lang in den beschriebenen Zubereitungen bei 90° gewaschen, dann mit Permutit-Wasser im Flottenverhältnis von 1 : 20 gespült, anschließend zentrifugiert, getrocknet und gebügelt.

Die Prüfung der gewaschenen und fertiggestellten Wäscheabschnitte wird nach den in Beispiel 1, Abschnitt II, angegebenen Methoden durchgeführt. Die in Gegenwart der nachfolgenden Halogen-o-hydroxy-diphenyläther gewaschenen kreisförmigen Prüflinge zeigen kein Wachstum von *Staphylococcus aureus* SG 511, von *Escherichia coli* 96, und die Prüflinge verursachen auf dem vorbeimpften Agar eine deutliche Hemmzone des Bakterienwachstums.

In diesem Beispiel wurden als Schutzstoffe die folgenden Halogen-o-hydroxy-diphenyläther geprüft:

- 2',4',5'-Trichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,4'-Dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Chlor-4'-brom-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Chlor-4'-jod-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Chlor-4'-fluor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,2'-Dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,3',4'-Trichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,2',4'-Trichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,2',4',5'-Tetrachlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,4'-Dichlor-3'-methyl-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Brom-4'-chlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Brom-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Brom-2',4'-dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,4'-Dibrom-2-hydroxy-diphenyläther und
- 4-Chlor-4'-methoxy-2-hydroxy-diphenyläther.

### Beispiel 3

Gleichen Teilen einer Waschflotte, die 1,5 g im Liter Natriumseife enthält, wird je einer der nachstehend angegebenen Wirkstoffe, der zur leichteren Dispergierung in Äthylenglykolmonomethyläther vorgelöst worden ist (1 Teil Wirkstoff in 20 Teilen Lösungsmittel), in einer Konzentration von 100 mg im Liter zugesetzt. In diesen Zubereitungen werden bei einem Flottenverhältnis von 1 : 20 je Gebrauchswäsche aus Wolle bei 40° gewaschen. Das Waschgut wird 20 Min. bei dieser Temperatur belassen und anschließend 2mal während 3 Min. bei 40° mit Permutit-Wasser bei einem Flottenverhältnis von 1 : 20 gespült, zentrifugiert und getrocknet.

Die Prüfung der behandelten Ware auf ihre Resistenz gegen Bakterienwachstum erfolgt auf die in Beispiel 1, Abschnitt II, angegebene Art und Weise. Die gemäß Abschnitt 1 mit den nachfolgenden Wirkstoffen behandelte

Ware blieb frei von *Staphylococcus aureus* SG 511 und *Escherichia coli* 96, und es bildete sich auf dem Agar um die Prüflinge herum ein von Bakterien freier Hof.

Es wurden die folgenden Halogen-o-hydroxy-diphenyläther geprüft:

- 3',4'-Dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 2',4'-Difluor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 2',4'-Dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 2',4'-Dibrom-2-hydroxy-diphenyläther,
- 2',4',5'-Trichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Chlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,4'-Dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Chlor-4'-brom-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Chlor-4'-jod-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Chlor-4'-fluor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,2'-Dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,3',4'-Trichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,2',4'-Trichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,2',4',5'-Tetrachlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,4'-Dichlor-3'-methyl-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Brom-4'-chlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Brom-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,5,4'-Trichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,5,2',4'-Tetrachlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Brom-2',4'-dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,4'-Dibrom-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Chlor-4'-methoxy-2-hydroxy-diphenyläther,
- 5,4'-Chlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4'-Chlor-2-hydroxy-diphenyläther und
- 5-Chlor-2-hydroxy-diphenyläther.

### Beispiel 4

Es wird gleichen Teilen der in Beispiel 2 beschriebenen Waschflotte anstelle von 25 mg pro Liter Wirkstoff je 100 mg pro Liter Wirkstoff zugesetzt. Mit diesen Zubereitungen wird je ein Abschnitt Wäsche aus Wolle gewaschen und wie in Beispiel 3 angegeben fertiggestellt.

Die Prüfung der behandelten Ware auf ihre Resistenz gegen Bakterienwachstum erfolgt auf die in Beispiel 1, Abschnitt II, angegebene Art und Weise. Sie ergab völlige Abwesenheit von *Staphylococcus aureus* SG 511 und *Escherichia coli* 96 auf der behandelten Ware. Die Prüflinge sind auf dem Agar von einer deutlichen bakterienfreien Zone umgeben.

Die folgenden Halogen-o-hydroxy-diphenyläther wurden getestet:

- 2',4'-Dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 2',4',5'-Trichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Chlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,4'-Dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Chlor-4'-brom-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Chlor-4'-jod-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Chlor-4'-fluor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,2'-Dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,3',4'-Trichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4,2',4'-Trichlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Brom-4'-chlor-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Brom-2-hydroxy-diphenyläther,
- 4-Chlor-4'-methoxy-2-hydroxy-diphenyläther und
- 4'-Chlor-2-hydroxy-diphenyläther.

### Beispiel 5

Mit Flottenzubereitungen gemäß Beispiel 3 werden Wäsche aus Nylon-Stapelfasern auf die in Beispiel 3 beschriebene Art und Weise behandelt. Die Prüfung der behandelten Ware auf Resistenz gegen Bakterienwachs-

tum erfolgt entsprechend den Angaben des Beispiels 1, Abschnitt II.

Auch hier zeigte sich die behandelte Ware frei von *Staphylococcus aureus* SG 511 und *Escherichia coli* 96. Die Prüflinge sind auf dem Agar von einer deutlich bakterienfreien Zone umgeben.

Die folgenden Halogen-o-hydroxy-diphenyläther wurden geprüft:

2',4'-Dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,  
2',4',5'-Trichlor-2-hydroxy-diphenyläther,  
4-Chlor-2-hydroxy-diphenyläther,  
4,4'-Dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,  
4-Chlor-4'-brom-2-hydroxy-diphenyläther,  
4-Chlor-4'-jod-2-hydroxy-diphenyläther,  
4,2'-Dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,  
4,3',4'-Trichlor-2-hydroxy-diphenyläther,  
4,2',4'-Trichlor-2-hydroxy-diphenyläther,  
4,2',4',5'-Tetrachlor-2-hydroxy-diphenyläther,  
4,4'-Dichlor-3'-methyl-2-hydroxy-diphenyläther,  
4-Brom-4'-chlor-2-hydroxy-diphenyläther,  
4-Brom-2-hydroxy-diphenyläther,  
4-Brom-2',4'-dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,  
4,4'-Dibrom-2-hydroxy-diphenyläther und  
4-Chlor-4'-methoxy-2-hydroxy-diphenyläther.

#### Beispiel 6

Es wird eine Flotte gemäß Beispiel 4 zubereitet. Darin werden Wäsche aus Nylon-Stapelfasern wie in Beispiel 3 angegeben behandelt und fertiggestellt und gemäß Beispiel 1, Abschnitt II, geprüft. Die behandelte Ware erweist sich als frei von *Staphylococcus aureus* SG 511 und *Escherichia coli* 96. Die Prüflinge sind auf dem Agar von einer deutlich bakterienfreien Zone umgeben.

Es wurden die folgenden Halogen-o-hydroxy-diphenyläther geprüft:

2',4'-Dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,  
2',4',5'-Trichlor-2-hydroxy-diphenyläther,  
4-Chlor-2-hydroxy-diphenyläther,  
4,4'-Dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,  
4-Chlor-4'-brom-2-hydroxy-diphenyläther,  
4-Chlor-4'-jod-2-hydroxy-diphenyläther,  
4-Chlor-4'-fluor-2-hydroxy-diphenyläther,  
4,2'-Dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,  
4,3',4'-Trichlor-2-hydroxy-diphenyläther,  
4,2',4'-Trichlor-2-hydroxy-diphenyläther,  
4-Brom-4'-chlor-2-hydroxy-diphenyläther,  
4-Brom-2-hydroxy-diphenyläther und  
4-Chlor-4'-methoxy-2-hydroxy-diphenyläther.

#### Darstellung der in den vorangegangenen Beispielen verwendeten Halogen-o-hydroxy-diphenyläther

Nach der ersten Methode der Beschreibung (Verkochen der Diazoniumverbindung des entsprechenden 2-Amino-halogen-diphenyläthers) erhält man z. B. die nachfolgenden Verbindungen:

2',4'-Dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,  
Kp.<sub>12-13</sub>: 192–196°;  
2',4',5'-Trichlor-2-hydroxy-diphenyläther,  
Kp.<sub>0,05</sub>: 140–145°;  
4,4'-Dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,  
F: 78–79°;  
4-Chlor-4'-brom-2-hydroxy-diphenyläther,  
F: 79–80°;  
4-Chlor-4'-fluor-2-hydroxy-diphenyläther,  
F: 77–78°;

4,3',4'-Trichlor-2-hydroxy-diphenyläther,  
F: 103–104°;  
4,2',4'-Trichlor-2-hydroxy-diphenyläther,  
F: 60–61°;  
4,2',4',5'-Tetrachlor-2-hydroxy-diphenyläther,  
F: 147–148°;  
4,4'-Dichlor-3'-methyl-2-hydroxy-diphenyläther,  
F: 118–119°;  
4-Brom-2-hydroxy-diphenyläther, F: 83–85°;  
4-Brom-4'-chlor-2-hydroxy-diphenyläther,  
Kp.<sub>13</sub>: 214–215°;  
4,4'-Dibrom-2-hydroxy-diphenyläther, F: 53–54°;  
4-Chlor-4'-methoxy-2-hydroxy-diphenyläther,  
Kp: 206–211° und  
4,4'-Dichlor-3'-trifluormethyl-2-hydroxy-diphenyläther, F: 63–65°.

Die hierfür als Ausgangsverbindungen verwendbaren 2-Aminohalogen-diphenyläther kann man beispielsweise durch Kondensation der entsprechenden 1-Nitro-2-chlor- oder -brom-benzole mit Phenolen und Reduktion des entstandenen Halogen-o-nitro-diphenyläthers herstellen.

Nach der zweiten Methode der Beschreibung [a) Kondensation von 1-Nitro-2- oder -4-fluor-, -chlor- oder -brom-benzol mit 1-Hydroxy-2-alkoxy-benzolen, b) Reduktion der Nitro- zur Aminogruppe, Diazotieren und Umwandlung der Diazoniumgruppe in Halogen bzw. Wasserstoff und c) Entalkylieren der Alkoxygruppe, wobei die Reihenfolge der Operationen b und c von Fall zu Fall verschieden ist] stellt man her:

4-Chlor-2-hydroxy-diphenyläther, F: 74–75°;  
4-Chlor-4'-jod-2-hydroxy-diphenyläther, F: 86–88°;  
4,2'-Dichlor-2-hydroxy-diphenyläther, F: 61–62°;  
4,5,2',4'-Tetrachlor-2-hydroxy-diphenyläther,  
F: 89–90°;  
4-Brom-2',4'-dichlor-2-hydroxy-diphenyläther,  
Kp.<sub>12-13</sub>: 225–229° und  
4'-Chlor-2-hydroxy-diphenyläther, F: 86–88°.

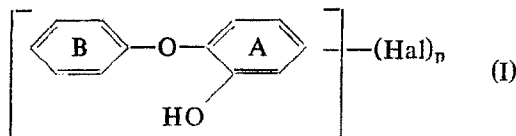
Nach der dritten Methode der Beschreibung (Kondensation von 1-Alkoxy-2-chlor- oder -brom-benzolen mit 1-Hydroxy-benzolen, wobei die beiden Reaktanden geeignet substituiert sind, und Entmethylieren der Alkoxygruppe erhält man z. B. 3',4'-Dichlor-2-hydroxy-diphenyläther, Kp.<sub>12</sub>: 199–202°.

Nach der vierten Methode der Beschreibung (Halogenierung von gegebenenfalls halogenhaltigen o-Hydroxy-diphenyläthern oder o-nieder-Alkoxy-diphenyläthern und allfällige nachträgliche Entalkylierung) erhält man die Verbindungen:

4,5,4'-Trichlor-2-hydroxy-diphenyläther, F: 96–97°;  
5,4'-Dichlor-2-hydroxy-diphenyläther, F: 78–79°  
und  
5-Chlor-2-hydroxy-diphenyläther, Kp.<sub>12</sub>: 174–179°.

#### PATENTANSPRUCH

Verwendung von Halogen-o-hydroxy-diphenyläthern der Formel I,

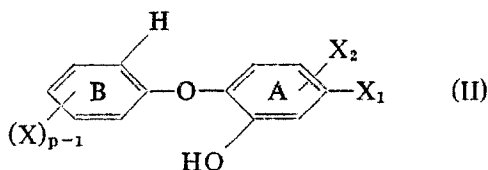


in der  
Hal je gleiches oder verschiedenes Halogen und

p eine positive ganze Zahl von 1 bis 5 bedeuten, und die Benzolringe noch niedere, gegebenenfalls halogenierte Alkyl- und niedere Alkoxygruppen enthalten können, als antimikrobielle Mittel mit Ausnahme der Behandlung nichtkonfektionierter Textilien.

### UNTERANSPRÜCHE

1. Verwendung nach Patentanspruch von Halogen-o-hydroxy-diphenyläthern der Formel II



in der

X<sub>1</sub> Wasserstoff oder Halogen,

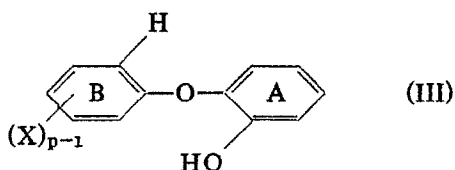
X<sub>2</sub> Wasserstoff oder, sofern X<sub>1</sub> Wasserstoff oder Chlor ist, auch Chlor,

X Halogen und

p eine positive ganze Zahl von 1 bis 5 und für den

Fall, daß X<sub>1</sub> und X<sub>2</sub> je Wasserstoff sind, 3 bis 5 bedeuten, wobei die Gesamtzahl der Halogenatome im Molekül höchstens 5 beträgt und die Benzolringe noch niedere, gegebenenfalls halogenierte Alkyl- und niedere Alkoxygruppen enthalten können.

2. Verwendung nach Patentanspruch von Halogen-o-hydroxy-diphenyläthern der Formel III



in der

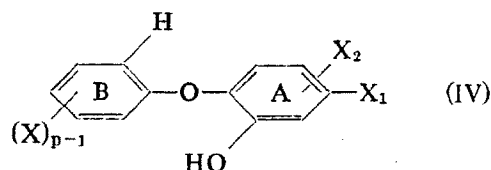
X Halogen und

p eine positive ganze Zahl von 3 bis 5

bedeuten, und die Benzolringe noch niedere, gegebenenfalls halogenierte Alkyl- und niedere Alkoxygruppen enthalten können.

3. Verwendung nach Patentanspruch von Halogen-o-hydroxy-diphenyläthern der Formel IV,

12



in der

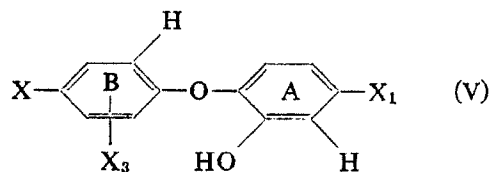
X und X<sub>1</sub> unabhängig voneinander je Halogen,

X<sub>2</sub> Wasserstoff oder, sofern X<sub>1</sub> Chlor ist, auch Chlor und

p eine positive ganze Zahl von 1 bis 4

bedeuten, und die Benzolringe noch niedere, gegebenenfalls halogenierte Alkyl- und niedere Alkoxygruppen enthalten können.

4. Verwendung nach Patentanspruch von Halogen-o-hydroxy-diphenyläthern der Formel V,



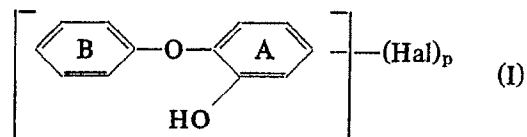
in der

X und X<sub>1</sub> Halogen und

X<sub>3</sub> Wasserstoff oder Halogen

bedeuten und die Benzolringe noch niedere Alkylgruppen enthalten können.

5. Verwendung nach Patentanspruch von Halogen-o-hydroxy-diphenyläthern der Formel I,



in der

Hal je gleiches oder verschiedenes Halogen und

p eine positive ganze Zahl von 1 bis 5

bedeuten, und die Benzolringe noch niedere, gegebenenfalls halogenierte Alkyl- und niedere Alkoxygruppen enthalten können, zusammen mit mindestens einer waschaktiven Substanz.

J. R. Geigy AG